

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: Kazuhide KAWAI et al.

Title: CERAMIC MEMBER WITH FINE PROTRUSIONS ON SURFACE AND
METHOD OF PRODUCING THE SAME

Appl. No.: 10/059,133

Filing Date: 01/31/2002

Examiner: Unassigned

Art Unit: 2812

CLAIM FOR CONVENTION PRIORITY

Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

The benefit of the filing dates of the following prior foreign applications filed in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed.

In support of this claim, filed herewith are certified copies of said original foreign applications:

- Japanese Patent Application No. 2001-023829 filed January 31, 2001.
- Japanese Patent Application No. 2001-033102 filed February 9, 2001.
- Japanese Patent Application No. 2001-370168 filed December 4, 2001.
- Japanese Patent Application No. 2001-369953 filed December 4, 2001.
- Japanese Patent Application No. 2001-369950 filed December 4, 2001.
- Japanese Patent Application No. 2001-369945 filed December 4, 2001.
- Japanese Patent Application No. 2001-369736 filed December 4, 2001.
- Japanese Patent Application No. 2001-369519 filed December 4, 2001.

Respectfully submitted,

Date APR 03 2002

By  34321

FOLEY & LARDNER
Customer Number: 22428



22428

PATENT TRADEMARK OFFICE

Telephone: (202) 672-5414

Facsimile: (202) 672-5399

Richard L. Schwaab
Attorney for Applicant
Registration No. 25,479

10/059.133

Kawai et al.

Filed 1/31/02

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 1月31日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-023829

[ST.10/C]:

[JP2001-023829]

出 願 人

Applicant(s):

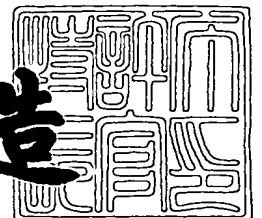
東芝セラミックス株式会社



2002年 2月 8日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2002-3005424

【書類名】 特許願

【整理番号】 PTC0055

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C04B 38/00

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県秦野市曾屋 3 0 東芝セラミックス株式会社
 秦野事業所 開発研究所内

 【氏名】 河合 和秀

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県秦野市曾屋 3 0 東芝セラミックス株式会社
 秦野事業所 開発研究所内

 【氏名】 島井 駿蔵

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県秦野市曾屋 3 0 東芝セラミックス株式会社
 秦野事業所 開発研究所内

 【氏名】 高橋 真人

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県秦野市曾屋 3 0 東芝セラミックス株式会社
 秦野事業所 開発研究所内

 【氏名】 設楽 広明

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県秦野市曾屋 3 0 東芝セラミックス株式会社
 秦野事業所 開発研究所内

 【氏名】 徳岳 文夫

【特許出願人】

 【識別番号】 000221122

 【氏名又は名称】 東芝セラミックス株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100088487

【弁理士】

【氏名又は名称】 松山 允之

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 087469

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 表面凹凸化したセラミックス部材及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 純度が 95 重量%以上の緻密質セラミックスを基材とし、かつ表面層が、基材を形成するセラミックスの平均粒子径の 0.5～50 倍径で、かつ深さ方向に径大部がある微細孔を含む凹凸構造となっていることを特徴とする表面凹凸化したセラミックス部材。

【請求項 2】 緻密質な基材が純度 99 重量%以上であること特徴とする請求項 1 記載の表面凹凸化したセラミックス部材。

【請求項 3】 緻密質な基材が理論密度の 90 重量%以上であること特徴とする請求項 1 もしくは請求項 2 記載の表面凹凸化したセラミックス部材。

【請求項 4】 緻密質な基材がアルミナ、イットリウムアルミニウムガーネット、窒化アルミニウム、イットリア、ジルコニア、リン酸カルシウム系セラミックスであること特徴とする請求項 1 ないし請求項 3 いずれか一記載の表面凹凸化したセラミックス部材。

【請求項 5】 純度が 95 重量%以上で、理論密度の 90%を超える緻密質セラミックス基材の表面を酸性エッチング液中で侵食処理し、セラミックスの平均粒子径の 0.5～50 倍径で、かつ深さ方向に径大部がある微細孔を含む凹凸構造化することを特徴とする表面凹凸化したセラミックス部材の製造方法。

【請求項 6】 酸性エッチング液温度を加熱することを特徴とする請求項 5 記載の表面凹凸化したセラミックス部材の製造方法。

【請求項 7】 酸性エッチング液に 0.2 MPa 以上の圧力を加えることを特徴とする請求項 5 もしくは請求項 6 記載の表面凹凸化したセラミックス部材の製造方法。

【請求項 8】 酸性エッチング液が硫酸もしくは磷酸を含む水溶液であることを特徴とする請求項 5 ないし請求項 7 いずれか一記載の表面凹凸化したセラミックス部材の製造方法。

【請求項 9】 酸性エッチング液で侵食処理した後にセラミックスの融点の 2/3 以上の温度で加熱処理することを特徴とする請求項 5 ないし請求項 8 いず

れか一記載の表面凹凸化したセラミックス部材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、表面層の形態を凹凸状に制御したセラミックス部材およびその製造方法に係り、さらに詳しくは異種物質が付着・接着し易い深さ方向に径大部がある微細孔を含む凹凸構造を表面に有する緻密質なセラミックス部材、およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

たとえば半導体デバイスの製造プロセスのうち、PVDやCVDのような成膜工程、あるいは腐食性ガスを使用するエッチング工程で、一般的に、微細加工の工程が構成されている。そして、製造プロセスに占める割合は、半導体デバイスの加工度の微細化、複雑化に伴って増加傾向にある。なお、上記成膜工程やエッチング工程などは、真空あるいはプラズマ雰囲気、高温というような厳しい条件で行われるため、プラズマに曝される処理容器としては、耐食性を有するセラミックス材料が使用されている。

【0003】

図8は、ヘリコン波プラズマエッチング装置の概略構成を示す断面図である。図8において、1はエッチングガス供給口2および真空排気口3を有するエッチング処理室であり、その処理室1の外周部にはアンテナ4、電磁石5および永久磁石6が設置されている。また、前記処理室1内には、被処理体となる半導体ウエハー7を支持する下部電極8が配置されている。さらに、前記アンテナ4は、第1のマッチングネットワーク9を介して第1の高周波電源10に接続し、下部電極8は、第2のマッチングネットワーク11を介して第2の高周波電源12に接続している。

【0004】

そして、このエッチング装置によるエッチング加工は、次のように行われる。すなわち、下部電極8面に半導体ウエハー7をセットし、エッチング処理室1内

を真空化した後に、エッチングガス供給口2からエッチングガスを供給する。その後、アンテナ4および下部電極8に、対応するマッチングネットワーク9、11を介して第1の高周波電源10、12から、たとえば周波数13.56MHzの高周波電流を流す。一方、電磁石5に所要の電流を流して磁界を発生させることにより、エッチング処理室1内に高密度のプラズマを発生させる。そして、このプラズマエネルギーによって、エッチングガスを原子状態に分解し、半導体ウエハー7面に形成された膜のエッチング加工が行われる。

【0005】

ところで、この種の製造装置では、エッチングガスとして、たとえば四塩化炭素(CCl_4)、塩化ホウ素(BCl_3)などの塩素系ガス、もしくはフッ化炭素(CF_4 、 C_4F_8)、フッ化窒素(NF_3)、フッ化硫黄(SF_6)などのフッ素系ガスを使用する。したがって、エッチング処理室1の内壁面など、腐食性ガス雰囲気下でプラズマに曝される構成部材については、耐プラズマ性が要求される所以である。

【0006】

上記耐プラズマ性を要求される構成部材として、たとえば周期律表第2A族、第3A族のうち少なくとも1種を含む化合物を主体とし、表面粗さ(Ra)1 μm 以下、気孔率3%以下のセラミックス焼結体(特開平10-45461号公報)が知られている。また、プラズマに曝される表面を気孔率が3%以下のイットリウムアルミニウムガーネット焼結体で形成するとともに、表面を中心線平均粗さ(Ra)1 μm 以下としたセラミックス焼結体(特開平10-236871号公報)が提案されている。なお、耐プラズマ性部材は、使用箇所が真空系、高温下などであるため、雰囲気に悪影響を与えないことなども重要で、たとえばガス放出性などは不具合に作用する。ここで、ガスの吸着は部材表面におけるガス分子の吸着であり、また、ガス吸着量は表面積に比例するので、ガス放出性を考慮すると平坦面状態が望ましいことになる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

ところで、上記プラズマエネルギーを利用する成膜手段やエッチング手段にお

いては、次のような問題がある。たとえば成膜過程で、被成膜面だけでなく、プラズマに曝される処理室内壁面や被成膜基体を支持する支持体面などにも、成膜成分粒子が付随的に付着・堆積して成膜する。そして、これら処理室内壁面や支持体面などに付着・堆積した成膜成分の一部が、前記付着面から剥離ないし離脱して、小さな粒子（パーティクル）が被成膜面に付着する現象がある。

【 0 0 0 8 】

ここで、処理室内壁面などから離脱した小さな粒子（パーティクル）の再付着は、たとえば形成中の回路パターンなど成膜の遮断や品質低下などとなって、成膜製品の信頼性ないし歩留まり低下を招来する。このパーティクル離脱防止能を付与するため、処理室内壁面などを構成する耐プラズマ性部材の表面を粗面化する手段が提案されている（特開 2 0 0 0 - 1 9 1 3 7 0 号公報）。すなわち、ブラスト処理によって、表面粗さ（R a）が $1 \mu\text{m}$ を超えるように表面を粗面化し、付着・堆積する膜との物理的な結合を強めて剥離し難くする（アンカー効果の付与）手段が知られている。

【 0 0 0 9 】

しかしながら、上記ブラスト処理による粗面化手段では、ガス放出性の問題を抱える一方、十分なアンカー効果を付与できず、依然としてパーティクル離脱の問題が残されている。すなわち、上記粗面化手段による粗面は、溝状もしくは波状の表面積が大幅に拡大化する凹凸面であり、外側に向かって広開する形状（断面 V 字形）を呈しているため、アンカー効果を示すとはいえ、そのアンカー効果が不十分であり、パーティクル離脱防止機能の向上・改善が望まれている。また、上記凹凸面化による表面積の拡大化、及びブラスト処理によって生じる微細な傷の存在による表面積の拡大化は、処理室内でのガス吸着、吸着したガスの離脱・放出に作用するため、成膜などに悪影響を及ぼす恐れもある。さらに、ブラスト処理により剥落寸前までダメージを受けている表面は、使用時の温度変化により剥離し、セラミックス部材表面自身がパーティクルの原因となる不具合がある。

【 0 0 1 0 】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたもので、ガス放出性が抑制・防止されな

がら、一方では、表面に付着・堆積する異種物に対してすぐれたアンカー効果を呈する表面の一部もしくは全体が凹凸化したセラミックス部材、及びその製造方法の提供を目的とする。

【 0 0 1 1 】

また、本発明は、前記表面状態を利用し、セラミックスとの接合、膜との接合、金属との接合など他の部材との接合を改善でき、さらには人口骨、触媒バイオリクターなど、幅広い用途に利用できる材料を提供するものである。

【 0 0 1 2 】

【課題を解決するための手段】

請求項 1 の発明は、純度が 9 5 重量%以上の緻密質セラミックスを基材とし、かつ表面層が、基材を形成するセラミックスの平均粒子径の 0. 5 ～ 5 0 倍径で、かつ深さ方向に径大部がある微細孔を含む凹凸構造と成っていることを特徴とする表面凹凸化したセラミックス部材である。

なお、微細孔の径は基材で形成するセラミックスの平均粒子径の 0. 5 ～ 1 0 倍径であれば、より好ましい。

【 0 0 1 3 】

請求項 2 の発明は、請求項 1 記載の表面凹凸化したセラミックス部材において、緻密質な基材が純度 9 9 重量%以上であること特徴とする。

【 0 0 1 4 】

請求項 3 の発明は、請求項 1 もしくは請求項 2 記載の表面凹凸化したセラミックス部材において、緻密質な基材が理論密度の 9 0 % 以上であること特徴とする。

【 0 0 1 5 】

請求項 4 の発明は、請求項 1 ないし請求項 3 いずれか一記載の表面凹凸化したセラミックス部材において、緻密質な基材がアルミナ、イットリウムアルミニウムガーネット、窒化アルミニウム、イットリア、ジルコニア、リン酸カルシウム系セラミックスであること特徴とする。

【 0 0 1 6 】

請求項 5 の発明は、純度が 9 5 重量%以上で、理論密度の 9 0 % を超える緻密

質セラミックス基材の表面を酸性エッチング液中で侵食処理し、セラミックスの平均粒子径の0.5～50倍径で、かつ深さ方向に径大部がある微細孔を含む凹凸構造化することを特徴とする表面凹凸化したセラミックス部材の製造方法である。ここで、微細孔の径は、基材を形成する平均粒子径の0.5～10倍径であれば、より好ましい。

【0017】

請求項6の発明は、請求項5記載の表面凹凸化したセラミックス部材の製造方法において、酸性エッチング液温度を加熱することを特徴とする。

【0018】

請求項7の発明は、請求項5もしくは請求項6記載の表面凹凸化したセラミックス部材の製造方法において、酸性エッチング液に0.2MPa以上の圧力を加えることを特徴とする。

【0019】

請求項8の発明は、請求項5ないし請求項7いずれか一記載の表面凹凸化したセラミックス部材の製造方法において、酸性エッチング液が硫酸もしくは磷酸を含む水溶液であることを特徴とする。

【0020】

請求項9の発明は、請求項5ないし請求項8いずれか一記載の表面凹凸化したセラミックス部材の製造方法において、酸性エッチング液で侵食処理した後にセラミックスの融点の2/3以上の温度で加熱処理することを特徴とする。

【0021】

請求項1ないし9の発明は、次のような考察及び知見に基づいてなされたものである。

【0022】

第1に、多結晶セラミックス（焼結体）は、粒子同士が粒界を介して接合・一体化した微細構造をなしており、一般的に、結晶粒子（内部）に較べて、結晶粒子間に偏析する不純物の存在量が多い粒界部の方が侵食され易い。しかしながら、その理由・作用は明確でないが、多結晶セラミックスの構成成分の純度が、95重量%以上、より好ましくは99重量%以上の場合、粒子自体の侵食速度と粒

子間（粒界）の侵食速度との差が小さくなって、ほとんど同時的な侵食が進行する。そして、表面層（たとえば深さ $80\mu\text{m}$ 程度）は、多結晶セラミックスの平均粒子径の $0.5 \sim 50$ 倍径で、かつ深さ方向に径大部がある平均的粒子サイズオーダーの微細孔を含む凹凸構造に侵食される。

【 0 0 2 3 】

第 2 に、上記侵食は、粒子自体及び粒子粒界の差別なく、ほぼ同時に行われる。そして、表面層における深さ方向に径大部がある微細孔を含む凹凸構造化の侵食は、加熱したエッチング液の使用、加圧したエッチング液の使用、あるいは加熱・加圧したエッチング液の使用など、エッチング条件を厳しく設定すると、より容易に達成できる。ここで、深さ方向に径大部がある微細孔を含む凹凸構造化の侵食は、多結晶セラミックスを構成している結晶粒子の平均粒子径の $0.5 \sim 50$ 倍の開口径であり、この範囲内が、より効果的・経済的である。また、表面層の凹凸構造を成す微細孔は、深さ方向側に径大部が存在する構造であり、先端側同士が接続する形態を採って投錨形の場合もある。

【 0 0 2 4 】

第 3 に、上記セラミックス焼結体を成す結晶粒子の平均粒子径の $0.5 \sim 50$ 倍径で、深さ方向に径大部がある微細孔を含む凹凸構造は、実質的に、表面層のみであり、基体部が緻密でガス吸着作用ないしガス放出作用もほとんど無視できる。したがって、たとえば真空系の構成材料、あるいは微細孔を含む凹凸構造面（アンカー効果）を被接合面とする複合体（積層体）用の基材、バイオ部材用の基材などとして有効である。

【 0 0 2 5 】

なお、深さ方向に径大部がある微細孔を含む凹凸構造化は、セラミックス焼結体を作製する工程において、たとえば緻密化可能なセラミックス成形体表面に、可燃性物質粒子（たとえば樹脂粒子）などを含有するセラミックス層を設け、乾燥後、焼結して多孔化する手段でも得ることができる。しかし、本発明のように、表面から一様な深さに薄い凹凸構造層を設けることは、非常に困難であり、また、焼結段階で気孔が塞がれたり、粒子が丸味を帯びたりし易く、本発明に係る特性を十分に満たすものではない。

【0026】

請求項1ないし9の発明において、緻密質セラミックス（基材）は、たとえばアルミナ、アルミナ-シリカ系、イットリウムアルミニウムガーネット系、窒化アルミニウム系、窒化ケイ素系、イットリア系、ジルコニア系、リン酸カルシウム系セラミックスなどが用途に応じて適宜選択する。たとえば耐プラズマ性を要求される部材の場合は、アルミナ系、イットリウムアルミニウムガーネット系、イットリア系が、耐熱性を要求される構成部材や複合形（積層形）構成部材の場合は、窒化アルミニウム系、窒化ケイ素系、ジルコニア系が、生体部材などに関しては、アルミナ、ジルコニア、アルミナ-ジルコニア、リン酸カルシウム系セラミックスなどがそれぞれ挙げられる。なお、これらの緻密質な基材は、純度95重量%以上、好ましくは99重量%以上、その密度も理論密度の90%以上、好ましくは95%以上であることが望ましい。

【0027】

請求項5ないし9の発明において、表面を酸性エッチング液中で侵食処理し、平均粒子径の0.5～50倍径で、深さ方向に径大部がある微細孔を含む凹凸構造化するセラミックス基材は、その純度が95質量%以上であるだけでなく、理論密度の90%を超える緻密質なセラミックスが選ばれる。つまり、純度が95重量%以上、より好ましくは99重量%以上で、理論密度の90%を超える緻密質なセラミックスを基材（素材）としないと、表面を酸性エッチング液中で侵食処理したとき、所要の深さ方向に径大部がある微細孔を含む凹凸構造化することができないためである。

【0028】

請求項5ないし9の発明において、エッチング処理に当たり酸性エッチング液温度を加熱、及び／または酸性エッチング液に0.2MPa以上の圧力を加えることによって、前記表面層を深さ方向に径大部がある微細孔を含む凹凸構造化する侵食処理が、より容易ないし確実に進行し、歩留まりよく、かつ量産的に表面凹凸化したセラミックス部材を提供できる。ここで、酸性エッチング液としては、一般的に、硫酸もしくはリン酸を含む水溶液である。なお、酸性エッチング液の加熱温度の上限は、硫酸などの熱分解が起こらない範囲内に設定される。

【0029】

請求項5ないし9の発明において、酸性エッチング液で侵食処理を施して、表面層を凹凸化したセラミックス部材につき、そのセラミックスの融点の2/3以上の温度で加熱処理することにより、表面の凹凸構造を形成する深さ方向に径大部がある微細孔が、よりスムーズな接続状態に整形される。すなわち、酸性エッチングの侵食によって形成された微細孔の凹凸構造の尖った部分などが、再結晶化によって整形され、異種粒子もしくは接合剤などが進入・担持され易くなり、すぐれた付着性ないしアンカー効果を呈するようになる。

【0030】

請求項1ないし4の発明では、基材（基質）部が緻密で、表面層が平均粒子径の0.5～50倍径で、深さ方向に径大部がある微細孔を含む凹凸構造を形成している。つまり、表面層は、単純な一方向性の孔でなく、複雑な曲路をなす投錨的な孔を有する構成を採っており、この表面層に一旦付着した粒子類などは、前記投錨的な作用・効果に伴って、容易に離脱・飛散しない状態が維持される。したがって、たとえば蒸着やスパッタリングなどの手段において、処理室内壁面などに付着・堆積した成膜成分膜の部分的な離脱・飛散に起因する不都合・不具合を回避できるだけでなく、ガス放出性も抑制されているので、歩留まりよく、信頼性の高い加工品へ加工できる。

【0031】

請求項5ないし9の発明では、付着・堆積した成膜成分膜の部分的な離脱・飛散に起因する不都合・不具合を回避できるだけでなく、ガス放出性も抑制されて、信頼性の高い加工品への加工が可能なセラミックス部材を歩留まりよく、かつ量産的に提供できる。

【0032】

なお、本発明に係るセラミックス部材において、表面凹凸化層の凹凸化（程度によっては多孔質化ともいえるが）されているとは言え、その骨格部は基材と同じく緻密なものであり、強度や耐食性などは、他の手段で形成した多孔質体に較べてすぐれている。また、表面からどのくらいの深さまで凹凸化させるかは任意であるが、10～1000 μ m程度、もしくは多孔化といえる程度に設定すれば

、特に、効果が大きい。50～300 μm 程度であれば、特に、半導体用として好ましい。ここで、断面構造的には、表面に形成されている凹凸構造層の深さよりも深部にまで気孔が点在するように凹凸させると、アンカー効果がより一層確実化する。さらに、セラミックス基材の平均粒子径も5～100 μm 程度が好ましく、より好ましくは50 μm 以下である。

【0033】

以下、図面に代る電子顕微鏡写真を参照して実施例を説明する。

【0034】

実施例1

【0035】

純度99.7重量%、高密度3.97 g/cm^3 、平均粒径40 μm のアルミナセラミックス板を用意する一方、硫酸濃度25重量%の硫酸水溶液を酸性エッチング液として用意する。次いで、アルミナセラミックス板を、酸性エッチング液中に浸漬し、所定の時間エッチング処理を行って、表面層（約80 μm 以内）を平均粒子径の0.5～10倍径で、深さ方向に径大部がある微細孔を含む凹凸構造化した。なお、このエッチング処理に当たっては、表1に示すように、酸性エッチング液25～230℃に維持し、また、酸性エッチング液に対して0.1～10 MPaの圧力を加え、エッチング液の維持温度及び加圧力を考慮したエッチング時間を設定した。

【0036】

【表1】

エッチング液温度 (℃)	エッチング液圧力 (MPa)	エッチング時間 (h)	結果
25 (常温)	10	100	△
50	10	50	△
100	0.1	50	△
100	0.2	50	○
100	2	30	○
100	10	10	○
150	0.1	50	△
150	0.2	50	○
150	1	30	○
150	3	20	○
150	10	10	○
200	0.1	50	△
200	0.2	50	○
200	1	30	○
200	3	20	○
230	0.1	50	△
230	0.2	50	○
230	1	30	○
230	3	20	○

注 △…孔の形成効果小、○…孔の形成効果大

【0037】

上記エッチング処理したアルミナセラミックス板の厚さ方向断面を電子顕微鏡で観察評価したところ、いずれの場合も、内側（基体）がもとの緻密度を有し、表面80 μ m程度の層が平均粒子径の0.5～10倍径で、深さ方向に径大部がある微細孔を含む凹凸構造化したセラミックス部材であった。たとえば、図1に断面的に、また図2に平面的に、それぞれ示すような表面状態をなしていた。なお、図1、図2は、エッチング液温度230℃、エッチング液圧1MPaの場合であり、表面層が、平均粒子径の0.5～10倍径で、深さ方向に径大部がある微細孔を含む複雑な凹凸構造を成している。

【0038】

また、上記表面を深さ方向に径大部がある微細孔を含む複雑な凹凸構造化したアルミナセラミックスで、プラズマCVD装置の処理室を構成し、成膜時におけ

る処理室系への影響（ガス放出）、成膜成分粒子の付着・離脱の状況を評価したところ、正常な操作が可能であった。つまり、成膜条件への影響もなく、処理室壁面などに付随的に付着した成膜成分粒子の離脱・剥離も認められず、すぐれたアンカー効果を有し、正常な成膜を持続できることを確認した。

【0039】

さらに、上記表面を深さ方向に径大部がある微細孔を含む複雑な凹凸構造化したアルミナセラミックスの凹凸構造化面に、接着剤層を介して金属板もしくは樹脂板を張り合わせて複合体化した場合、あるいは前記アルミナセラミックスの凹凸構造化面に、融着性を有する樹脂板を積層一体化した場合も強固な一体性を示した。つまり、アルミナセラミックスの凹凸構造化面は、複合体ないし積層体の製造に当たって、すぐれたアンカー効果を呈することが確認された。

【0040】

なお、上記ではエッチング液として硫酸水溶液を使用した。が、リン酸水溶液やフッ酸水溶液であってもよい。つまり、濃度やエッチング性能などを考慮して、エッチング液温度、エッチング液に対する圧力、エッチング時間を適宜選択すれば、同様に、深さ方向に径大部がある微細孔を含む複雑な凹凸構造化した表面層を有するアルミナセラミックスを得ることができる。

【0041】

実施例2

【0042】

純度97重量%、嵩密度 4.32 g/cm^3 、平均粒径 $5\text{ }\mu\text{m}$ のイットリウムアルミニウムガーネット板を用意する一方、硫酸濃度25重量%の硫酸水溶液を酸性エッチング液として用意する。次いで、イットリウムアルミニウムガーネット板を、 230°C の温度に維持した酸性エッチング液中に浸漬し、3時間エッチング処理を行って、表面層（約 $80\text{ }\mu\text{m}$ 以内）を平均粒子径の $0.5\sim 50$ 倍径で、深さ方向に径大部がある微細孔を含む凹凸構造化した。図3、図4は、上記イットリウムアルミニウムガーネット板の深さ方向に径大部がある微細孔を含む凹凸構造の表面層を、異なる倍率で平面的に示したものである。また、図5は凹凸構造内の状態（様子）を、さらに拡大して示したものである。

【 0 0 4 3 】

上記表面を深さ方向に径大部がある微細孔を含む複雑な凹凸構造化したイットリウムアルミニウムガーネット板も、実施例 1 の場合と同様の使用態様において、同様の作用・効果が認められた。たとえば前記凹凸構造化面に、接着剤層を介して金属板もしくは樹脂板を張り合わせて複合体化した場合、あるいは前記アルミナセラミックスの凹凸構造化面に、融着性を有する酸化物やフッ化物層層などを設け、積層一体化した場合も強固な一体性を示した。つまり、アルミナセラミックスの凹凸構造化面は、複合体ないし積層体に当たって、すぐれたアンカー効果を呈することが確認された。

【 0 0 4 4 】

実施例 3

【 0 0 4 5 】

上記実施例 1 で得られたアルミナ板を、さらに、水素雰囲気中、1800℃で 3 時間加熱処理した。その結果を、図 6、図 7 に示す。なお、図 7 は、図 6 の拡大図である。

【 0 0 4 6 】

図 6、図 7 から明らかなように、水素雰囲気中での高温での処理により、アルミナ板の結晶バウンダリーは、結晶形を維持したまま、丸味を帯びた形状となった。そして、この構造体においても、すぐれたアンカー効果を呈することが確認された。

【 0 0 4 7 】

本発明は、上記実施例に限定されるものでなく、発明の趣旨を逸脱しない範囲でいろいろの変形を採ることができる。たとえば緻密なセラミックス基材が、イットリア焼結体、ジルコニア焼結体、窒化ケイ素焼結体、窒化アルミニウム焼結体、ジルコニア焼結体、リン酸カルシウム系焼結体（リン酸三カルシウム、リン酸四カルシウム、ハイドロキシアパタイトなど）などの場合も同様の作用・効果が得られる。

【 0 0 4 8 】

また、その使用例も幅広い用途が挙げられる。たとえば緻密なセラミックス基

材の表面層をしっかりとした凹凸構造（多孔質）化することにより、人工骨など生体用部材として使用できる。すなわち、アルミナ、ジルコニア、アルミナ-ジルコニア、リン酸カルシウム系セラミックスを基材とし、表面を凹凸面化することにより、生体との一体化をより一層促進できる。さらに、表面の凹凸面化層に、触媒を塗布したり、あるいは別（異種）の性質を有するコーティング層を設けるなどすることも可能である。

【 0 0 4 9 】

【発明の効果】

請求項 1 ないし 4 の発明によれば、基材（基質）部が緻密で、表面層深さ方向に径大部がある微細孔を含む凹凸構造を形成する構造を採っている。つまり、表面層は、複雑な曲路をなす投錨的な孔を有する構成を採っており、この表面層に一旦付着した粒子類などは、前記投錨的な作用・効果に伴って、すぐれたアンカー効果を呈し、付着する粒子や形成する膜の離脱・剥離などの不都合・不具合が全面的に回避・解消される。また、ガス放出性も抑制されているので、たとえば蒸着やスパッタリングの処理室内壁面などの構成部材としての使用で、歩留まりよく、信頼性の高い加工が可能となる。

【 0 0 5 0 】

請求項 5 ないし 9 の発明によれば、すぐれたアンカー効果を有するだけでなく、ガス放出性も抑制されて、信頼性の高い加工が可能なセラミックス構造部材を歩留まりよく、かつ量産的に提供することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

第 1 の実施例に係る表面凹凸化（多孔質化）したセラミックス部材の電子顕微鏡写真で、表面層の微細孔を含む凹凸構造の断面図。

【図 2】

第 1 の実施例に係る表面凹凸化（多孔質化）したセラミックス部材の電子顕微鏡写真で、表面層の微細孔を含む凹凸構造の平面図。

【図 3】

第 2 の実施例に係る表面凹凸化（多孔質化）したセラミックス部材の電子顕微

鏡写真で、表面層の微細孔を含む凹凸構造を示す平面図。

【図 4】

第 2 の実施例に係る表面凹凸化（多孔質化）したセラミックス部材の電子顕微鏡写真で、表面層の微細孔を含む凹凸構造を図 3 とは異なる倍率で示す平面図。

【図 5】

第 2 の実施例に係る表面凹凸化（多孔質化）したセラミックス部材の電子顕微鏡写真で、凹凸構造を形成する粒子の様子を示す拡大斜視図。

【図 6】

第 3 の実施例に係る表面凹凸化（多孔質化）したセラミックス部材の電子顕微鏡写真で、表面層の微細孔を含む凹凸構造を示す平面図。

【図 7】

第 3 の実施例に係る表面凹凸化（多孔質化）したセラミックス部材の電子顕微鏡写真で、表面層の微細孔を含む凹凸構造を図 7 とは異なる倍率で示す平面図。

【図 8】

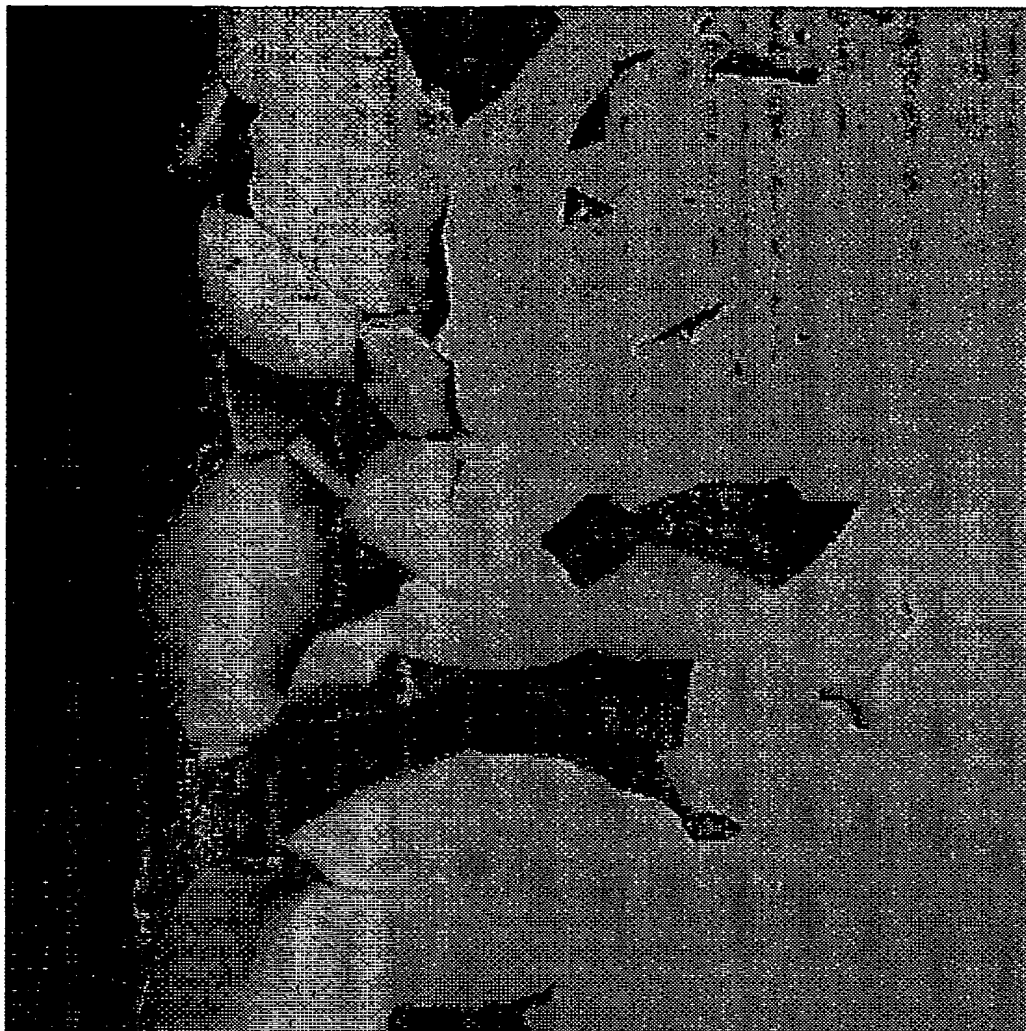
プラズマエッチング装置の概略構成例を示す断面図。

【符号の説明】

- 1 ……エッチング処理室
- 2 ……エッチングガス供給口
- 3 ……真空排気口
- 4 ……アンテナ
- 5 ……電磁石
- 6 ……永久磁石
- 7 ……半導体ウエハー
- 8 ……下部電極
- 9、11 ……マッチングネットワーク
- 10、12 ……高周波電源

【書類名】 図面

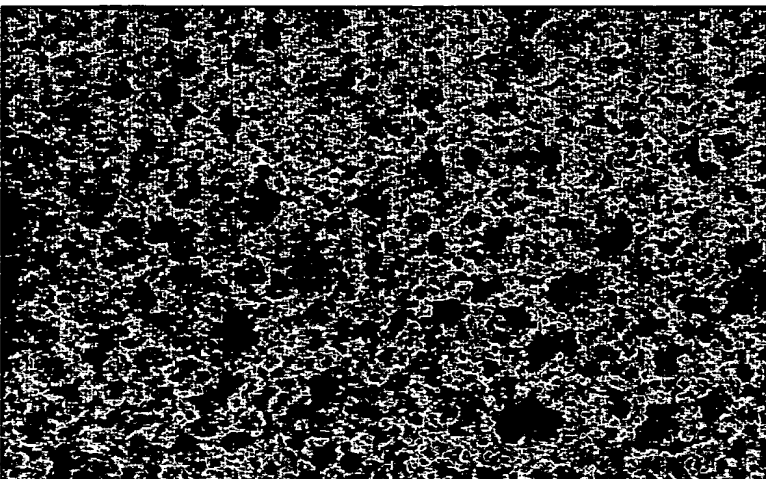
【図1】



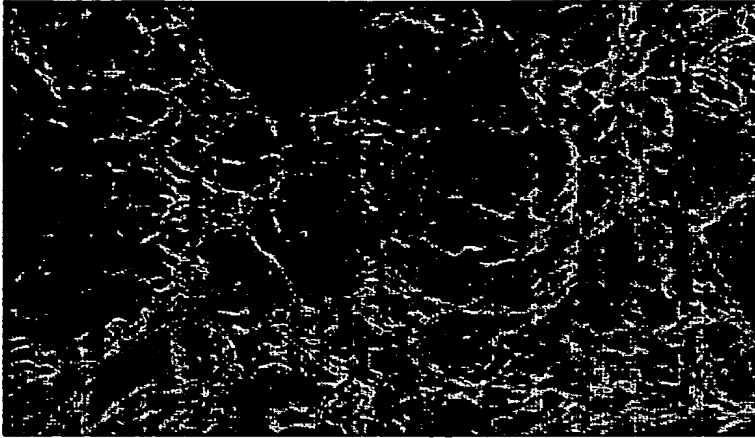
【図2】



【図3】



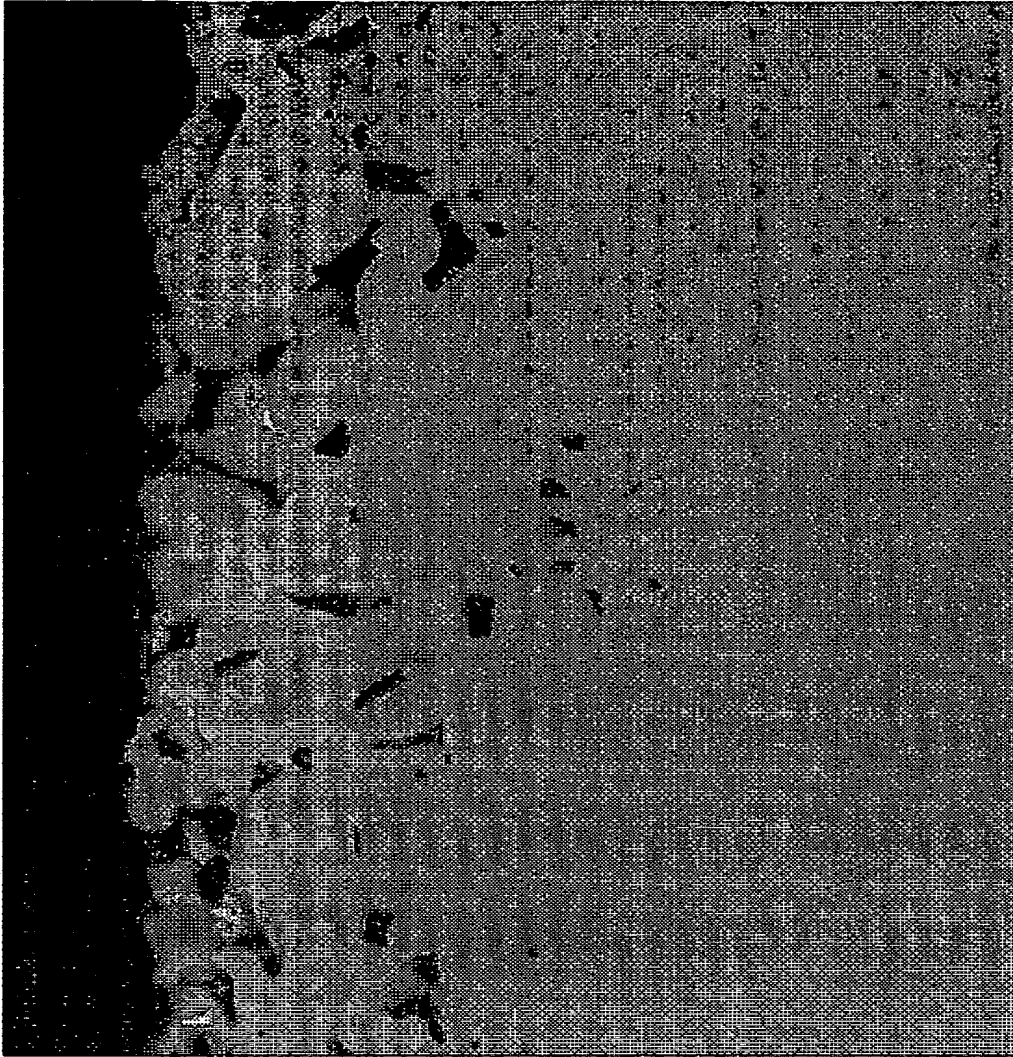
【図4】



【図5】



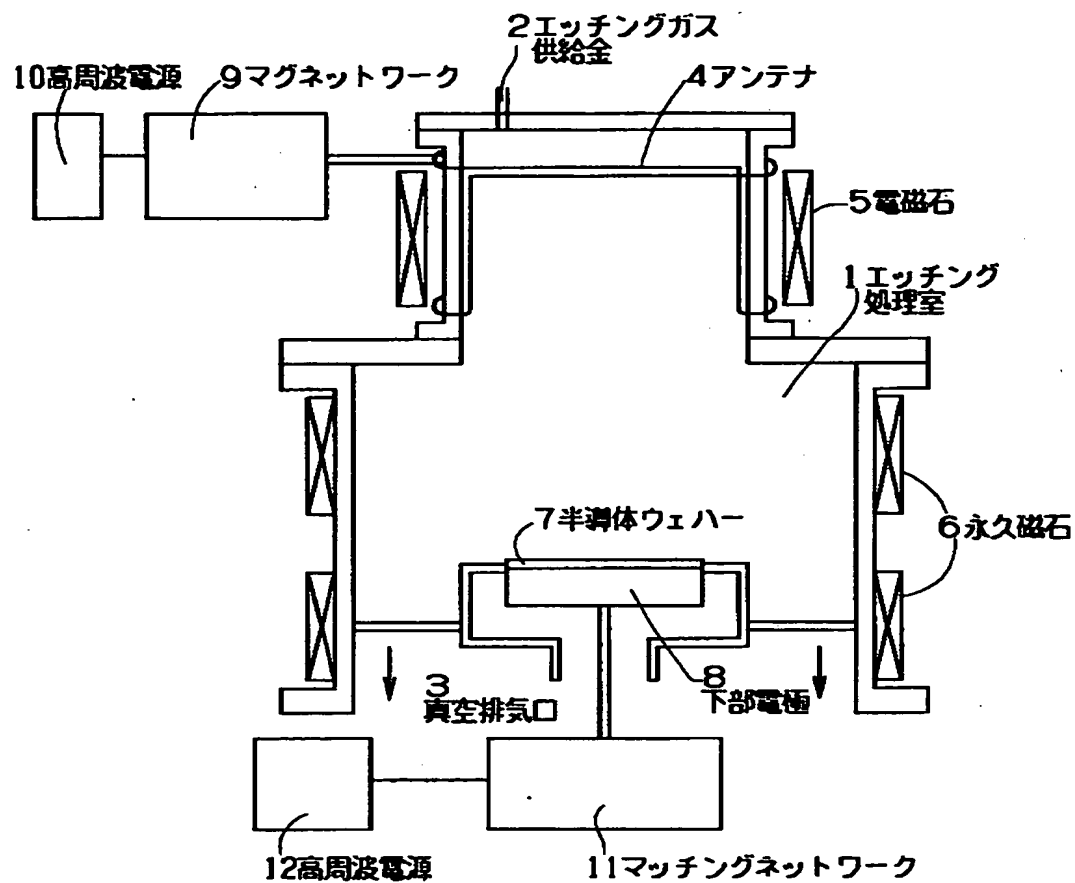
【図 6】



【図7】



【図 8】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ガス放出性が抑制・防止されながら、一方では、表面に付着・堆積する異種物に対してすぐれたアンカー効果を呈する表面凹凸化したセラミックス部材、及びその製造方法の提供。

【解決手段】 純度が95重量%以上の緻密質セラミックスを基材とし、かつ表面層が、基材を形成するセラミックスの平均粒子径の0.5～50倍径で、かつ深さ方向に径大部がある微細孔を含む凹凸構造と成っていることを特徴とする表面凹凸化（多孔質化）したセラミックス部材である。

【選択図】 図1

特 2 0 0 1 - 0 2 3 8 2 9

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 1 - 0 2 3 8 2 9
受付番号	5 0 1 0 0 1 3 5 6 0 8
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0 0 9 4
作成日	平成 1 3 年 2 月 1 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成13年 1月31日
-------	-------------

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000221122]

1. 変更年月日	1999年 9月 8日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都新宿区西新宿七丁目5番25号
氏 名	東芝セラミックス株式会社